

明 細 書

蓄電セル用ケース材料

5 関連出願の記載

本出願は、2003年12月26日に出願された日本特許出願2003-432492号を基礎出願として、優先権主張する出願である。

技術分野

- 10 本発明は、小型大容量の電気二重層キャパシタなどのコイン型蓄電セルに用いられるケース材料に関し、とくに高耐食性、高強度の正極用ケース材料についての提案である。

背景技術

- 15 一般に、コイン型蓄電セル、例えば、電気二重層キャパシタに用いられる正極ケースの材料としては、非水系電解液を使用する場合には主に金属が、また水系電解液を使用する場合には主に導電性合成樹脂が用いられている。前記非水系電解液としては、通常、プロピレンカーボネイト、アセトニトリル等の熱的に安定な極性有機溶媒に、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム等の溶質を溶解させたものが使用されている。このような電解液を用いた電気二重層キャパシタを
20 充電するとき、正極ケースは電気化学的に酸化性の環境、即ち金属の溶出反応が促進される環境になる。このような環境下にある正極ケースは、金属の酸化物や水酸化物による内部インピーダンスの上昇、あるいは著しい溶出反応を伴い、孔食や全面腐食が発生するため、損傷や内部電解液の漏出を招くという問題を抱えていた。
25

上述した背景の下で、従来、金属製正極ケースとしては、アルミニウムやステンレス鋼（特公昭62-62449号公報）、内面にアルミニウム層を有するオー

ステナイト・フェライト二相ステンレス鋼（特開昭62-94908号公報）等が使用されてきた。ところが、これらの材料からなる金属製正極ケースは、2.8 V 程度の高電圧充電を行うと、孔食等の腐食が発生しやすくなり、信頼性の高い電気二重層キャパシタになり得ないという問題点があった。

- 5 このような問題点に対し、ケース用素材として従来、0.1~2.0 mass%の N を含有する合金鋼や高耐食オーステナイト・フェライト二相ステンレス鋼、高耐食オーステナイト系ステンレス鋼（特開昭63-81914号公報参照）などが提案されている。しかしながら、これらの正極ケース用材料は、2.8 V の充電を行う
- 10 正極ケースの材料としては耐食性が十分ではなかった。しかも、近年、電気二重層キャパシタが使用される機器は、高性能化によって、電気二重層キャパシタの耐電圧が 2.8V を超える場合があるが、このような場合、前記ステンレス鋼や合金鋼製の正極ケースでは、さらに優れた耐食性が求められることがわかった。

発明の開示

- 15 ところで、上記電気二重層キャパシタの正極ケースは、内部圧に耐えるための強度が必要とされており、その強度が不足すると、内部電解液の漏出等の問題が生じることがあった。この点、アルミニウムやステンレス鋼（SUS304、SUS836L）などの上述した既知の材料は、強度が不十分なため、材料の厚肉化が必要であった。

- 20 そこで、本発明では、2.8 V を超えるような高電圧充電環境下においても十分な耐食性ならびに強度を有し、かつ薄肉化が可能な電気二重層キャパシタ正極ケース用材料、即ち蓄電セル用ケース材料、特にコイン型蓄電セル用ケース材料を提供することを目的とする。

- 25 従来技術が抱えている上述した課題に対し、発明者らは、その解決に向けた研究の中で次のような知見を得た。それは、非水系電解液中での充電状態、即ち正極ケース表面が酸化性雰囲気になったとき、該正極ケース材は、MnS や CaO といった鋼中介在物あるいは酸化物系介在物が、腐食の起点となり、これらの介在物

存在比率が高い程、耐食性が劣化するということである。そして、上記雰囲気中において、正極ケース材の耐食性を向上させるためには、耐食性に有害な介在物の構成元素である Mn、S、Ca、O を極力低減させること、そして酸化物系介在物に含まれる CaO の比率を下げ、その組成を耐食性に悪影響を及ぼさない SiO₂、MgO
5 あるいは Al₂O₃ 主体のものにすること、が有効であることがわかった。さらに、材料を所定の成分組成とし、かつ下記特定成分については、(1) 式を満足するものとし、このことによって、耐食性そのものを向上させることが必要であることがわかった。

$$\text{Cr} + 3.3 \times \text{Mo} + 20 \times \text{N} \geq 43 \quad (1)$$

10 (式中の Cr、Mo および N の含有量は、各成分とも mass% で示される)

また、蓄電セル、特にコイン型蓄電セル、例えば、電気二重層キャパシタの内部圧に十分に耐え得る強度を有し、耐食性や加工性にも優れたケース材料を得るには、とくに 1 回目の冷間圧延および最終焼鈍の後、さらに圧下率 15~25 % での 2 回目の冷間圧延を施した再圧材とすると、さらに高いビッカース硬さを有する
15 ものになることがわかり、以下に示す本発明に想到した。

即ち、本発明は、C : 0.03 mass% 以下、Si : 0.01~0.50 mass%、Mn : 0.20 mass% 以下、P : 0.04 mass% 以下、S : 0.0010 mass% 以下、Ni : 20.0~40.0 mass%、Cr : 20.0~30.0 mass%、Mo : 5.0~10.0 mass%、Al : 0.001~0.10 mass%、N : 0.10~0.50 mass%、Ca : 0.001 mass% 以下、Mg : 0.0001~0.0050 mass%、O : 0.005 mass%
20 以下を含有し、かつ Cr、Mo および N は、下記 (1) 式の関係を満足する条件で含有し、残部が実質的に Fe 及び不可避免の不純物よりなる組成を有し、かつ鋼中酸化物系介在物中の CaO 含有量が 20 mass% 以下であるオーステナイト系ステンレス鋼よりなることを特徴とする蓄電セル用ケース材料である。

$$\text{Cr} + 3.3 \times \text{Mo} + 20 \times \text{N} \geq 43 \quad (1)$$

25 (式中 Cr、Mo、N は、各成分の mass% での含有量を示す)

また、本発明は、上記成分に加えて、Cu : 0.01~1.00 mass%、W : 0.01~1.00 mass%、Co : 0.01~1.00 mass%、V : 0.01~1.00 mass%、Nb : 0.01~1.00 mass%、

Ti : 0.01~1.00 mass%、B : 0.0001~0.0100 mass%のうち、1種または2種以上を含有させることが有効である。

以上説明したように構成される本発明によれば、Cr、Mo の N の相互関係を考慮した上でそれらの総量規制を行うと共に、Mn や S の含有量を極力低減させ、さらには鋼中酸化物系介在物中の CaO 比率を制御したので、蓄電セル、特にコイン型蓄電セル、電気二重層キャパシタにおける 2.8V を越えるような高電圧の充電環境においても十分な耐食性を有し、しかも高い強度の故に薄肉化が可能なケース用材料を提供することができる。

10 図面の簡単な説明

図 1 は、60℃の電気二重層キャパシタ電解液中において 3.3V の電圧を 24 時間印加した後の供試材表面に認められた孔食の発生数と $Cr+3.3 \times Mo+20 \times N$ の関係を示すグラフである。

15 発明を実施するための最良の形態

本発明に係るケース材料は、上述したとおり、

- (i) 鋼中 MnS 介在物構成元素及び酸化物系介在物組成を制限すること、
- (ii) 所定の成分とそれらの適正含有量の範囲を規制すること、
- (iii) 強度の付与方法

などの点に主たる特徴がある。以下に、この発明を開発するに到った知見の基となった試験について説明する。

試験 1

発明者らはまず、電気二重層キャパシタの充電状態において、耐食性に及ぼすステンレス鋼中における MnS-介在物、および酸化物系介在物の影響について調査した。この試験には、コイン型ケース材料として、次のような材料を用いた。即ち、23 mass% Cr-35 mass% Ni-7.5 mass% Mo-0.2 mass% N を主成分とするオーステナイト系ステンレス鋼をベースとし、表 1 に示すように、鋼中の Mn 及び S の含

有量、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO などの酸化物系介在物の重量比率が異なるオーステナイト系ステンレス鋼を用いた。

このステンレス鋼は、以下に説明する方法を適用して得られたものである。即ち、上記の成分組成のステンレス鋼を大気溶解炉によって溶製し、インゴットとし、そのインゴットを 1250°C 、8 時間の鋼塊熱処理を施したのち鍛造し、次いで冷間圧延後、 1150°C 、30 秒加熱した後、水冷による溶体化熱処理を施し、厚さ 2mm の冷延板とした。なお、得られた各冷延板中に含まれる酸化物系介在物の組成は、エネルギー分散型 X 線分光分析装置により同定した。

次いで、プロピレンカーボネイトに、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解した電解液を調整した。そして、その電解液を Ar 置換したグローブボックス内に収納し、この電解液中に、上記冷延板を正極とし、SUS304 ステンレス鋼の冷延板を負極として挿入し、その後、両極に 3.3 V の電圧を 24 時間印加した。このときの電解液の温度は 60°C に保持し、正極冷延板は電圧印加前に SiC 800 研磨紙による湿式研磨を施した。

24 時間電圧を印加した後の正極の表面を、走査型電子顕微鏡で観察し、腐食損傷の有無を調べ、孔食形態の腐食損傷が生じたものは評価×とし、全く腐食が生じなかったものを評価○とした。その結果を表 1 に示す。表に示されているように、Mn 及び S 含有量がそれぞれ 0.20 mass% 以下、0.0010 mass% 以下の場合、あるいは鋼中酸化物系介在物中に含まれる CaO が 20 mass% 以下の場合、試験材は 3.3 V の電圧を 24 時間印加しても腐食損傷はなく、良好な耐食性を示すことがわかった。また CaO が 20 mass% 以下であれば、酸化物系介在物中の SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO のそれぞれの重量比率がどうであれ、試験材の耐食性には影響しないことがわかった。

以上の試験結果から、電解液中で高電圧印加を行った場合の正極金属板の耐食性は、Mn 及び S、さらには酸化物系介在物中の CaO の重量比率に大きく左右されることから、これらの範囲を上記のように限定する必要があることがわかった。

なお、Mn 及び S 含有量が増加すると耐食性が劣化する理由は、これらの成分が

多いと、非金属介在物 (MnS) が生成し、これが腐食の起点となるからと推察される。ただし、MnS は極めて微小なため走査型電子顕微鏡においてもその存在及び存在割合を確定するには困難を伴う。そこで、本発明においては、MnS の割合を

5 特定するのに代え、上記のような Mn および S 含有量との比例関係に鑑み、Mn 及び S の含有量を限定することで対処することにした。

【表 1】

No.	化学組成 (mass%)												
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N	Ca	Mg	O
1*	0.007	0.05	0.10	0.012	0.0005	35.47	23.27	7.48	0.007	0.220	0.0002	0.0003	0.0028
2*	0.019	0.08	0.18	0.013	0.0004	34.92	23.11	7.50	0.011	0.217	0.0004	0.0001	0.0015
3	0.011	0.07	0.26	0.011	0.0007	34.79	23.24	7.44	0.020	0.208	0.0003	0.0012	0.0032
4	0.016	0.07	0.14	0.015	0.0013	35.32	23.18	7.37	0.010	0.223	0.0002	0.0007	0.0020
5	0.009	0.05	0.35	0.013	0.0017	35.28	23.20	7.52	0.008	0.214	0.0005	0.0002	0.0018
6*	0.007	0.09	0.11	0.011	0.0005	34.90	23.16	7.50	0.034	0.218	0.0008	0.0003	0.0025
7	0.014	0.10	0.12	0.014	0.0005	35.02	22.97	7.46	0.023	0.221	0.0014	0.0002	0.0022
8	0.011	0.08	0.08	0.014	0.0006	35.09	23.21	7.55	0.018	0.205	0.0022	0.0011	0.0019

No.	Mn : 0.20mass%以下且つ S : 0.0010mass%以下を 満たすもの	鋼中酸化物系 介在物中における CaO の mass%	鋼中酸化物系 介在物中における その他の組成	60℃電解液中での 24 時間、3.3V 電圧印加結果
1*	○	0.1	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO	○
2*	○	0.6	Al ₂ O ₃ , MgO	○
3	×	1.4	Al ₂ O ₃ , MgO	×(孔食発生)
4	×	0.2	Al ₂ O ₃ , MgO	×(孔食発生)
5	×	1.1	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO	×(孔食発生)
6*	○	12.4	Al ₂ O ₃ , MgO	○
7	○	24.8	Al ₂ O ₃ , MgO	×(孔食発生)
8	○	43.9	Al ₂ O ₃ , MgO	×(孔食発生)

*は本発明材料を示す。

試験 2

次に、発明者らは、電気二重層キャパシタの充電状態において、耐食性に及ぼすステンレス鋼の含有成分 (Cr、Mo、N) の影響について試験した。この試験には、表 2 に示す組成で、しかも鋼中酸化物系介在物中の CaO を 20 mass%以下に抑えた

5 オーステナイト系およびオーステナイト・フェライト系ステンレス鋼を用いた。これらのステンレス鋼は、上述した試験 1 と同様に、材料を大気溶解炉によって溶製し、最終的に厚さ 2 mm の冷延板としたものである。なお、この冷延板は、以下の電圧印加実験前に SiC800 研磨紙による湿式研磨を施した。

ついで、試験 1 と同様に、プロピレンカーボネイトに四フッ化ホウ酸テトラエ

10 チルアンモニウムを溶解した電解液を調整し、その電解液を Ar 置換したグローブボックス内に収容し、この電解液中に上記冷延板を正極とし、SUS304 ステンレス冷延板を負極として挿入した後、両極に 3.3 V の電圧を 24 時間印加した。このときの電解液の温度は 60°C に保持した。24 時間印加後、正極の表面を金属顕微鏡で観察し、腐食損傷の有無と、腐食している場合その腐食深さを計測した。その結

15 果を図 1 に示す。

【表 2】

No.	化学組成 (mass%)													
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	N	Ca	Mg	O
1	0.053	0.56	0.11	0.034	0.0009	8.29	18.12	0.19	0.30	0.007	0.050	0.0002	0.0003	0.0028
2	0.039	0.66	0.18	0.031	0.0010	10.79	16.84	2.13	0.16	0.011	0.030	0.0004	0.0001	0.0015
3	0.009	0.35	0.19	0.026	0.0007	6.67	24.73	3.32	0.11	0.020	0.160	0.0003	0.0012	0.0032
4	0.011	0.15	0.19	0.021	0.0005	22.51	21.37	5.13	0.02	0.010	0.145	0.0003	0.0008	0.0024
5*	0.009	0.38	0.16	0.025	0.0005	17.73	20.01	6.07	0.78	0.010	0.148	0.0002	0.0007	0.0020
6*	0.006	0.10	0.20	0.019	0.0006	24.19	23.00	5.54	0.09	0.008	0.193	0.0005	0.0002	0.0018
7*	0.007	0.05	0.10	0.012	0.0005	35.47	23.27	7.48	0.02	0.007	0.220	0.0002	0.0003	0.0028

No.	$Cr+3.3 \times Mo+20 \times N$ (mass%)	Mn : 0.20mass%以下且つ S : 0.0010mass%以下を 満たすもの	鋼中酸化物系 介在物中における CaO の mass%	60℃電解液中での 24 時間、3.3V 電圧印加結果
1	19.7	○	0.3	×(孔食発生)
2	24.5	○	3.7	×(孔食発生)
3	38.9	○	2.5	×(孔食発生)
4	41.2	○	1.8	×(孔食発生)
5*	43.0	○	2.9	○
6*	45.1	○	1.4	○
7*	52.4	○	0	○

*は本発明材料を示す。

なお、図 1 の横軸は、含有成分のうち、耐食性への寄与が大きい Cr、Mo、N に
 ついては、その寄与の程度に応じ、各元素がほぼ等価となるように重み付けした
 「 $Cr+3.3 \times Mo+20 \times N$ 」を用いた。この図 1 より、Mn と S の含有量をそれぞれ 0.20
 mass%以下、0.0010 mass%以下に、さらに鋼中酸化物系介在物中の CaO を 20
 mass%以下に抑えても、Cr と Mo と N との関係が、次式：

$$Cr+3.3 \times Mo+20 \times N \quad (1)$$

(但し、Cr、Mo および N の含有量は、各成分元素の mass%で示す)

が 43 を下回るようなステンレス鋼を正極側として 3.3 V の電圧を印加した場合、
 孔食形態の腐食損傷が生じ、耐食性が不十分になることが認められた。従って、
 3.3 V という高電圧充電環境下で用いられる電気二重層キャパシタの正極ケース
 としては、少なくとも Cr、Mo、N については、 $Cr+3.3 \times Mo+20 \times N \geq 43$ の関係を維

持できる程度の含有量にすることが必要であることがわかった。

試験 3

次に、発明者らは、試験 1、2 で確めた電気二重層キャパシタ正極ケース材として好適なオーステナイト系ステンレス鋼に、さらに耐食性を維持しつつ、正極
5 ケースに加工できる範囲において、強度を向上させる方法についても検討した。
上述したとおり、オーステナイト系ステンレス鋼は、オーステナイト・フェライト系ステンレス鋼に比べて、冷間圧延及び最終焼鈍した後の強度が低いため、正極ケース材として用いる場合、内部圧に耐えうるように厚肉化する必要がある。

そのオーステナイト系ステンレス鋼を高強度化する方法としては、焼鈍温度を
10 下げるか、冷間圧延及び焼鈍後に軽度の 2 回目の冷間圧延（再冷間圧延）を施す方法が考えられる。しかし、これらの強化方法のうち、低温焼鈍は、 σ 相等の金属間化合物が析出し、耐食性の劣化を招く恐れがあるため、発明者らは後者の方法（再冷間圧延）を検討した。

即ち、この試験では、上記試験 2 で使用した 23 mass% Cr-35 mass% Ni-7.5
15 mass% Mo-0.2 mass% N(表 2 中の No. 6 鋼)を主成分とするオーステナイト系ステンレス鋼を用いた。2 回目の冷間圧延前の板厚を変え、2 回目の冷間圧延後の板厚を 0.15 mm に揃えることで、2 回目の冷間圧延の圧下率を 0~30 %まで変化させた。

その結果、表 3 に示すように、2 回目冷間圧延の圧下率が 15 %以上で、代表的
20 なオーステナイト・フェライト系ステンレス鋼である SUS329J4L と同等若しくはそれ以上の硬さ（ビッカース硬さで 280 HV 以上）が得られることがわかった。一方、これらの板から径 6 mm のコイン型電気二重層キャパシタの正極ケースをプレスするテストを行った結果、2 回目圧延の圧下率が 25 %までならプレス可能であることが認められた。

【表 3】

No.	2 回目 冷間圧延の 圧下率	ビッカース硬さ	60℃電解液中での 24 時間、3.3V 電圧印加結果	径 6mm コイン型電気二重層 キャパシタ正極ケースの プレステスト結果
1*	0%	213HV	○	○
2*	10%	277HV	○	○
3*	15%	308HV	○	○
4*	20%	353HV	○	○
5*	25%	367HV	○	○
6	30%	385HV	○	×(プレス割れ)

*は本発明材料を示すが、高強度化をする場合は No.3～5 のみ本発明範囲となる。

5 なお、2 回目冷間圧延の圧下率を変えたそれぞれの板に対し、試験 1、2 と同様に 60℃電解液中での 3.3 V、24 時間電圧印加実験を行った。その結果、何れも腐食損傷は認められなかった。

10 以上の結果より、電気二重層キャパシタ正極ケース材としての適正なオーステナイト系ステンレス鋼については、耐食性を維持しつつ、かつケース材に加工することができる程度を限度とする高強度にするには、1 回目の冷間圧延及び最終焼鈍後に、圧下率が 15～25 %の軽度の 2 回目の冷間圧延を施すことが好ましいことがわかった。そして、このような処理を施した再圧材はまた、代表的なオーステナイト・フェライト系ステンレス鋼である SUS329J4L と同等若しくはそれ以上の硬さが得られ、薄肉化が可能になることが明らかとなった。

なお、このような方法による高強度化は必要に応じて実施すればよい。

15 次に、本発明にケース材料として好適に用いられるオーステナイト系ステンレス鋼の成分組成の限定の理由について述べる。

C : 0.03 mass%以下；

20 C は、特に溶接時に鋭敏化を誘発し耐食性を低下させる元素であるので少ない方が望ましいが、極端に低減させることは強度の低下を招くと共に製造コストが増加するので、この C の含有量は 0.030 mass%までは許容できるので、この値を上限値とした。

Si : 0.01~0.50 mass% ;

- Si は、脱酸のために必要な元素であり、特に鋼中酸化物系介在物中の CaO 比率を下げて Al や Mg の酸化物とともに酸化物系介在物の主体を構成させるために必須の元素であるので、0.01 mass%以上を添加する。ただし、過剰の添加はその効果が飽和すると共に、延性の低下を招き、さらには σ 相や χ 相などの金属間化合物の析出を助長して耐食性を劣化させるため、その上限を 0.50 mass%とした。望ましくは 0.30 mass%以下、より望ましくは 0.20 mass%以下が良い。

Mn : 0.20 mass%以下 ;

- Mn は、S と鋼中介在物 (MnS) を形成し、特に電気二重層キャパシタの非水電解液中では試験 1 の結果から明らかなように、腐食の起点となり、耐食性を劣化させるので、本発明においては極力低減させる必要のある元素である。また、同様に耐食性を劣化させる σ 相や χ 相などの金属間化合物の析出を促進するので、0.20 mass%以下にする。望ましくは 0.15 mass%以下がよい。

P : 0.04mass%以下 ;

- P は、不純物として不可避免的に混入する元素であり、結晶粒界に偏析しやすく耐食性及び熱間加工性の観点からは少ない方が望ましい。しかしながら、P の含有量を極端に低減させることは製造コストの増加を招く。P は、0.04 mass%までは許容できるのでこの値を上限値とした。ただし、望ましくは 0.03 mass%以下がよい。

- 20 S : 0.0010 mass%以下 ;

- S は、Mn と鋼中介在物 (MnS) を形成し、特に電気二重層キャパシタの非水電解液中での腐食の起点となり耐食性を劣化させる。さらには、P と同様に結晶粒界に偏析し易く、熱間加工性を劣化させるので、本発明においては極力低減させる必要のある元素である。試験 1 の結果から明らかなように、S は 0.0010 mass%を超えて含有するとその有害性が顕著に現れるので、その含有量を 0.0010 mass%以下とした。望ましくは 0.0005 mass%以下がよい。

Ni : 20.00~40.00 mass% ;

Ni は、 σ 相や χ 相などの金属間化合物の析出を抑制する上で有効であり、また組織をオーステナイトにする場合には必須な元素であるので、少なくとも 20.0 mass%以上の含有量が必要である。しかしながら、40.0 mass%を超えると熱間加工性の劣化や熱間変形抵抗が増大し、製造性が劣化するので、その上限を 40.0 mass%とした。

なお、Ni の含有量は 24.00～37.00 mass%であることが好ましく、30.00～36.00 mass%であればさらに好ましい。

Cr : 20.00～30.00 mass% ;

Cr は、耐食性を向上させる元素であり、その効果を得るためには 20.00 mass%以上含有する必要があるが、30.00 mass%を超えて含有すると σ 相や χ 相などの金属間化合物の形成を助長し、かえって耐食性を劣化させるので、Cr の含有量を 20.00～30.00 mass%とした。

なお、Cr の含有量は 22.00 mass%以上であることが好ましい。

Mo : 5.00～10.00 mass% ;

Mo は、耐食性を向上させるのに有効な元素であり、その効果を得るためには 5.00 mass%以上含有する必要がある。

しかしながら、10.00 mass%を超えて含有すると、金属間化合物の析出を助長し、耐食性を逆に劣化させてしまうので、その範囲を 5.00～10.00 mass%とした。なお、Mo の含有量は 6.00 mass%以上であることが好ましく、7.00mass%以上とすることがより好ましい。

Al : 0.001～0.100mass% ;

Al は、強力な脱酸材であり、特に鋼中酸化物系介在物中の CaO 比率を下げ、Si や Mg の酸化物とともに酸化物系介在物の主体を構成させるためには積極的に添加する必要があるが、0.001 mass%以下ではその効果はなく、また 0.100 mass%を超えて含有させるとその効果が飽和するとともに、鋼板の美観や耐食性に影響を及ぼす巨大介在物の形成を助長し、さらには N との化合物である AlN の析出が顕著になり、耐食性に有効な N の効果を低減させるので、その範囲を 0.001～0.100

mass%とした。

N : 0.10~0.50 mass% ;

- 5 N は、強力なオーステナイト生成元素であり、Cr や Mo と同様に耐食性を向上させるとともに、金属間化合物の析出を抑制するのに有効な元素であり、その効果を得るには 0.10mass%以上含有させる必要がある。しかしながら、0.50 mass%を超えて含有すると、熱間変形抵抗が極めて上昇して熱間加工性を阻害するので、その範囲を 0.10~0.50 mass%とした。なお、N の含有量は 0.15 mass%以上が好ましく、0.20 mass%以上であればより好ましい。

Ca : 0.001 mass%以下 ;

- 10 Ca は、鋼中酸化物系介在物中に CaO として不可避免的に含まれるものであるが、特に電気二重層キャパシタの非水電解液中では CaO は腐食の起点となり耐食性を劣化させるので、本発明においては、極力低減させる必要のある元素である。試験 1 の結果から明らかなように、Ca は 0.0010 mass%を超えて含有するとその有害性が顕著に現れるので、その含有量を 0.0010 mass%以下とした。望ましくは
15 0.0005 mass%以下がよい。

Mg : 0.0001~0.0050 mass% ;

- Mg は、脱酸剤であるが、それぞれ 0.0001 mass%以下ではその効果はなく、また 0.0050 mass%を超えて含有するとその効果が飽和すると共に、鋼板の美観や耐食性に影響を及ぼす巨大介在物の形成を助長するので、その含有量を 0.0001~
20 0.0050 mass%とした。

O : 0.005 mass%以下 ;

- O は、Ca と鋼中酸化物系介在物を形成し、特に電気二重層キャパシタの非水電解液中での腐食の起点となり耐食性を劣化させるので、本発明においては極力低減させる必要のある元素である。この O は、0.005 mass%を超えて含有するとその有害性が顕著に現れるので、その含有量を 0.005 mass%以下とした。望ましくは
25 0.003 mass%以下がよい。

Cu : 0.01~1.00 mass%

W : 0.01~1.00 mass%

Co : 0.01~1.00 mass%

V : 0.01~1.00 mass%

Nb : 0.01~1.00 mass%

5 Ti : 0.01~1.00 mass% ;

本発明では、上記成分に加えて、Cu : 0.01~1.00 mass%、W : 0.01~1.00 mass%、Co : 0.01~1.00 mass%、V : 0.01~1.00 mass%、Nb : 0.01~1.00 mass%、Ti : 0.01~1.00 mass%の1種または2種以上を含有することができる。

これら元素はいずれも、一般的な耐食性の向上に有効な成分であるが、その効果を得るためには各々0.01 mass%以上含有させる必要がある。一方、1.00 mass%を超えて含有すると、 σ 相や χ 相などの金属間化合物の析出を助長して耐食性が劣化し、また熱間加工性を阻害するので、それぞれの含有量を0.01~1.00 mass%とした。

B : 0.0001~0.0100 mass% ;

15 本発明では、上記成分に加えてさらに、B : 0.0001~0.0100 mass%を含有させることができる。このBは、熱間加工性の向上に極めて有効であるが、0.0001 mass%以下ではその効果が少なく、0.0100 mass%を上回ると逆に熱間加工性が劣化する。よって、Bの含有量は0.0001~0.0100 mass%とした。

$Cr+3.3 \times Mo+20 \times N \geq 43$;

20 本発明において、Cr、MoおよびN相互の関係を次の関係式

$$Cr+3.3 \times Mo+20 \times N \geq 43 \quad (1)$$

(式中Cr、Mo、Nは、各成分のmass%での含有量を示す)

を満足するように添加する。その理由は、試験2の結果から明らかなように、 $Cr+3.3 \times Mo+20 \times N$ が43を下回ると、本発明の主要な構成要素である鋼中酸化物系介在物中のCaOの重量比率を最適化しても、特に2.8 Vを越える高電圧で電気二重相キャパシタを充電する環境では十分な耐食性を示さないためである。

鋼中酸化物系介在物中のCaO含有量：20 mass%以下；

本発明においては、鋼中酸化物系介在物中の CaO を 20 mass%以下に限定する。その理由は、試験 1 の結果から明らかなように、これを満たさないと、高電圧で電気二重相キャパシタを充電する環境では十分な耐食性を示さないためである。なお、本発明では、鋼中の全ての酸化物系介在物が SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO の単独、
5 あるいは複合酸化物である必要はなく、どのような酸化物系介在物でも単に CaO が 20 mass%以下であればよい。また、その他の酸化物が単独、あるいは上記酸化物とともに複合酸化物を形成する場合であってもよい。その他の酸化物としては、MnO、FeO、TiO₂等が考えられる。

2 回目冷間圧延（再冷間圧延）；

10 本発明のケース材については、必要に応じ、1 回目の冷間圧延－焼鈍後に、さらに 15～25 %の軽度の 2 回目の冷間圧延を施することにより、ビッカース硬さで 280 HV 以上の硬さを有する再圧材とすることが好ましい。一般に、ケース材の薄肉化には材料の強度を上昇させる必要があるが、特にオーステナイト系ステンレス鋼は、冷間圧延及び最終焼鈍後の強度は十分ではない。そこで、1 回目の冷間
15 圧延－焼鈍後に、さらに、圧下率が 15～25 %の軽度の 2 回目の冷間圧延を施してオーステナイトステンレス鋼の再圧材とすることにより、耐食性や加工性を維持しつつ、SUS329J4L と同等以上の強度を示すものになることが、この試験 3 の結果により明らかとなった。その理由は、15 %以下の圧下率では強度の上昇が不十分であり、一方 25 %を超える圧下率ではケース材としての加工ができなくなるほ
20 どに延性が低下する。従って、1 回目の冷間圧延－焼鈍後の 2 回目の冷間圧延の圧下率の範囲は 15～25 %に限定することにした。

実施例

以下、本発明の実施例について説明する。

25 まず、上述した試験 1～3 と同様の製造方法により、表 4 に示す成分組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼からなる本発明に係るケース材料と比較材料についての厚さ 0.15 mm の供試材を作製した。鋼中の酸化物系介在物組成は、エ

エネルギー分散型 X 線分光分析装置により同定した。供試材は、1 回目の冷間圧延後、最終焼鈍として光輝熱処理を施したものであるが、一部のものは、所定の板厚まで 1 回目の冷間圧延を施した後に光輝熱処理を行い、その後さらに、厚さ 0.15 mm まで 2 回目の冷間圧延を施したものである。

- 5 これら供試材は、その後ビッカース硬さ測定、径 6 mm コイン型電気二重層キャパシタの正極ケースのプレステスト、さらには径 6 mm コイン型電気二重層キャパシタを組み立て、60 °C、湿度 95 mass%に保持して両極に 3.3 V の電圧を 500 時間印加し、正極ケース表面の腐食損傷の有無を評価した。

- 10 なお、本電気二重層キャパシタは、有機電解液としてプロピレンカーボネイトに所定濃度の四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムに相当する電解質を溶かし込んだもの、分極性電極としてカーボンペースト上に活性炭及びバインダーを担持させたもの、更にはセパレータと封口材、正負極ケースから構成されている。表 4 に、これらのテスト結果を示す。

【表 4】

	No.	化学組成 (mass%)													
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	N	Ca	Mg	O
本 発 明 材	1	0.006	0.10	0.20	0.019	0.0005	24.19	23.00	5.54	0.09	0.008	0.193	0.0005	0.0002	0.0018
	2	0.007	0.05	0.10	0.012	0.0005	35.47	23.27	7.48	0.02	0.007	0.220	0.0002	0.0003	0.0028
	3	0.007	0.05	0.10	0.012	0.0005	35.47	23.27	7.48	0.02	0.007	0.220	0.0002	0.0003	0.0028
	4	0.007	0.05	0.10	0.012	0.0005	35.47	23.27	7.48	0.02	0.007	0.220	0.0002	0.0003	0.0028
	5	0.009	0.10	0.16	0.025	0.0004	34.94	23.05	7.53	0.26	0.010	0.219	0.0003	0.0007	0.0020
比 較 材	6	0.011	0.07	0.26	0.011	0.0007	34.79	23.24	7.44	0.01	0.020	0.208	0.0003	0.0012	0.0032
	7	0.011	0.08	0.08	0.014	0.0006	35.09	23.21	7.55	0.02	0.018	0.205	0.0022	0.0011	0.0019
	8*	0.007	0.05	0.10	0.012	0.0005	35.47	23.27	7.48	0.02	0.007	0.220	0.0002	0.0003	0.0028
	9	0.009	0.35	0.19	0.026	0.0007	6.67	24.73	3.32	0.11	0.020	0.160	0.0003	0.0012	0.0032

	No.	化学組成 (mass%)						Cr+3.3×Mo +20×N	Mn : 0.20mass%以下且つ S : 0.0010mass%以下を 満たすもの	鋼中酸化物系 介在物中における CaO の mass%
		W	Co	V	Nb	Ti	B			
本 発 明 鋼	1	0.01	0.01	-	-	-	0.0020	45.1	○	1.4
	2	0.01	0.02	-	-	-	0.0009	52.4	○	0.1
	3	0.01	0.02	-	-	-	0.0009	52.4	○	0.1
	4	0.01	0.02	-	-	-	0.0009	52.4	○	0.1
	5	0.08	0.38	0.16	0.11	0.10	0.0021	52.3	○	0.7
比 較 鋼	6	0.02	0.03	-	-	-	0.0006	53.0	×	2.2
	7	0.01	0.02	-	-	-	0.0027	52.2	○	43.9
	8*	0.01	0.02	-	-	-	0.0009	52.3	○	0.1
	9	0.12	0.04	-	-	-	0.0033	38.9	○	5.4

	No.	2 回目 冷間圧延の 圧下率	ビッカース硬さ	径 6mm コイン型電気二重層 キャパシタ正極ケースの プレステスト結果	60℃、湿度 95%環境における 電気二重層キャパシタの 500 時間 3.3V 電圧印加実験結果 (正極ケース表面状態)
本 発 明 材	1	0%	210HV	○	○
	2	0%	213HV	○	○
	3	15%	308HV	○	○
	4	20%	353HV	○	○
	5	0%	227HV	○	○
比 較 材	6	0%	209HV	○	×(孔食発生)
	7	0%	221HV	○	×(孔食発生)
	8*	30%	385HV	×(プレス割れ)	-(実施せず)
	9	0%	~ 283HV	○	×(孔食発生)

8*の化学組成は本発明材料の範囲内である。

表 4 に示す結果から明らかなように、本発明のケース材料は、何れも正極ケースに成形するためのプレス加工が可能で、しかも充電環境を模擬した 500 時間の 3.3 V 電圧印加において腐食損傷を示すことがなく、比較鋼に比べて優れた耐食性を有する材料であることがわかった。また、本発明のケース材料は、最終焼鈍

5 後に、圧下率が 15~25 %の軽度の 2 回目冷間圧延を施した再圧材としたものでは、SUS329J4L ステンレス鋼と同等若しくはそれ以上の強度を示すものであることがわかった。

産業上の利用可能性

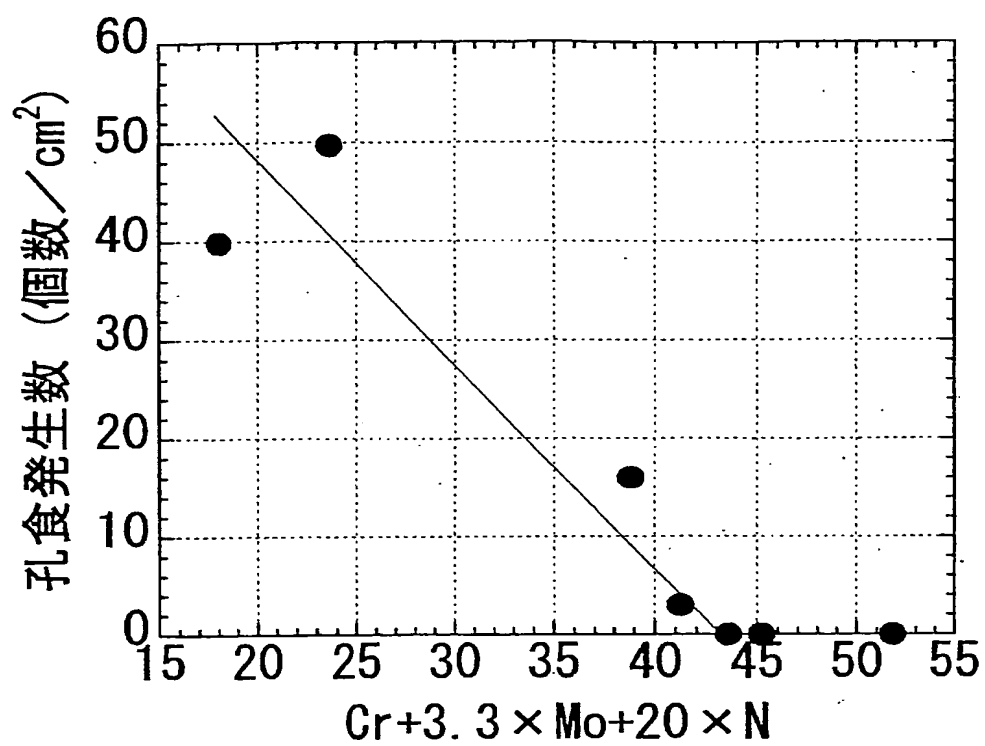
- 10 本発明は、電気二重層キャパシタの如きコイン型蓄電セルの正極ケース用材料を主用途として、特に非水系電解液を用いるものに適用され、電力応用機器、電気自動車（燃料電池）、電子機器用バックアップ電源、電池、モバイル電源あるいは瞬時停電対応電源用の材料として用いることができる。

請求の範囲

1. C : 0.03 mass%以下、Si : 0.01~0.50 mass%、Mn : 0.20 mass%以下、P : 0.04 mass%以下、S : 0.0010 mass%以下、Ni : 20.0~40.0 mass%、Cr : 20.0~30.0 mass%、Mo : 5.0~10.0 mass%、Al : 0.001~0.10 mass%、N : 0.10~0.50 mass%、
- 5 Ca : 0.001 mass%以下、Mg : 0.0001~0.0050 mass%、O : 0.005 mass%以下を含有し、かつ Cr、Mo および N は、下記 (1) 式の関係を満たす条件で含有し、残部が実質的に Fe 及び不可避的不純物よりなる組成を有し、かつ鋼中酸化物系介在物中の CaO 含有量が 20 mass%以下であるオーステナイト系ステンレス鋼よりなることを特徴とする蓄電セル用ケース材料。
- 10
$$\text{Cr} + 3.3 \times \text{Mo} + 20 \times \text{N} \geq 43 \quad (1)$$

(式中 Cr、Mo、N は、各成分の mass%での含有量を示す)
2. 最終焼鈍後に更に、圧下率 15~25 %の2回目の冷間圧延を施すことにより、ビッカース硬さで 280 HV 以上の硬さを有する再圧材としたことを特徴とする請求の範囲 1 に記載の蓄電セル用ケース材料。
- 15 3. Cu : 0.01~1.00 mass%、W : 0.01~1.00 mass%、Co : 0.01~1.00 mass%、V : 0.01~1.00 mass%、Nb : 0.01~1.00 mass%、Ti : 0.01~1.00 mass%、B : 0.0001~0.0100 mass%のうちの1種または2種以上をさらに含有することを特徴とする請求の範囲 1 または 2 に記載の蓄電セル用ケース材料。

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C38/00, 38/44, 38/54, C21D9/46, H01G9/016, H01M2/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C38/00-38/60, C21D9/46-9/48, H01G9/016, H01M2/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-22701 A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., Sony Corp.); 21 January, 1997 (21.01.97), Claims (Family: none)	1, 3
Y	JP 2001-118546 A (Seiko Instruments Inc.), 27 April, 2001 (27.04.01), Claims; examples & EP 599654 A1 & CA 2110024 A & CN 1096136 A & US 5478670 A	1, 3
Y	JP 2000-144342 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Par. No. [0037] (Family: none)	1, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 April, 2005 (06.04.05)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019144

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-253400 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), (Family: none)	1-3
A	JP 2003-160839 A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.), 06 June, 2003 (06.06.03), & WO 03/044237 A1	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C22C38/00, 38/44, 38/54, C21D9/46,
H01G9/016, H01M2/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C22C38/00-38/60, C21D9/46-9/48,
H01G9/016, H01M2/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 9-22701 A (日本冶金工業株式会社, ソニー株式会社) 1997.01.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3
Y	J P 2001-118546 A (セイコーインスツルメンツ株式会社) 2001.04.27, 特許請求の範囲, 実施例 &EP 599654 A1&CA 2110024 A &CN 1096136 A&US 5478670 A	1, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー:

- | | |
|--|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

06.04.2005

国際調査報告の発送日

19.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 陽一

4K

9731

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-144342 A (住友金属工業株式会社) 2000. 05. 26, 0037 (ファミリーなし)	1, 3
A	JP 2003-253400 A (日新製鋼株式会社) 2003. 09. 10 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2003-160839 A (日本冶金工業株式会社) 2003. 06. 06 &WO 03/044237 A1	1-3